

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-331265

(43)Date of publication of application : 19.11.2002

---

(51)Int.CI. B05D 1/36  
B05B 15/04  
B05D 1/02  
C02F 3/12

---

(21)Application number : 2002- (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD  
055921

(22)Date of filing : 01.03.2002 (72)Inventor : FUJISAWA ATSUHISA  
MAKI SATORU

---

(30)Priority

Priority number : 2001059578 Priority date : 05.03.2001 Priority country : JP

---

### (54) METHOD FOR FORMING MULTILAYERED COATING FILM

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a multilayered coating film.

SOLUTION: An organic solvent type base coating material containing a water-soluble organic solvent, water-based coating, and a clear coating material are applied to an object-to-be-coated by a three-coat one-bake method thereby forming the multilayered coating film. An unapplied coating material generated during a spray coating process of the base coating material is brought into contact with water to be recovered, and the water-soluble organic solvent containing in the unapplied coating material is decomposed by actions of microorganisms to easily make it free from environmental pollution.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-331265

(P2002-331265A)

(43)公開日 平成14年11月19日(2002.11.19)

(51)Int.Cl'

B 05 D 1/36

B 05 B 15/04

B 05 D 1/02

C 02 F 3/12

識別記号

104

ZAB

F I

B 05 D 1/36

B 05 B 15/04

B 05 D 1/02

C 02 F 3/12

テ-マコード(参考)

B 4D028

104 4D073

J 4D075

ZABV

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-55921(P2002-55921)

(22)出願日 平成14年3月1日(2002.3.1)

(31)優先権主張番号 特願2001-59578(P2001-59578)

(32)優先日 平成13年3月5日(2001.3.5)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 藤澤 ▲あつ▼久

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72)発明者 横 哲

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複層塗膜形成方法

(57)【要約】

【課題】複層塗膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】本発明は、水溶性有機溶剤を含有する有機溶剤型ベース塗料、水性塗料及びクリヤ塗料を3コート1ペイク方式で被塗物に塗装し、複層塗膜を形成する方法において、該ベース塗料の噴霧塗装工程で発生する未塗着塗料を水に接触させて回収し、該未塗着塗料中に含まれている水溶性有機溶剤を微生物の作用により分解せしめることによって、容易に無公害化する方法に関する。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被塗物に、親水性樹脂、架橋剤及び水溶性有機溶剤を含有する有機溶剤型ベース塗料(A)、水性塗料(B)及びクリヤ塗料(C)を順次ウェットオンウェットで塗装し、ついで加熱してこれら塗料(A)、(B)、(C)の塗膜を3コート1ペイク方式で一緒に硬化せしめて複層塗膜を形成する方法において、上記ベース塗料(A)を被塗物に噴霧塗装し、その未塗着塗料を水に接触させて回収し、該未塗着塗料に含まれている水溶性有機溶剤を微生物により分解せしめることを特徴とする方法。

【請求項2】 ベース塗料(A)、水性塗料(B)及びクリヤ塗料(C)のそれぞれの塗装工程で発生する未塗着塗料を、各塗料ごとに別個に処理する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 噴霧塗装を水洗式塗装ブース内で行う請求項1に記載の方法。

【請求項4】 回収された未塗着のベース塗料(A)を含む水を曝気槽において活性汚泥で処理する請求項1に記載の方法。

【請求項5】 未塗着のベース塗料(A)を含む水から樹脂成分及び顔料成分を除去した後の上澄み液を曝気槽において活性汚泥で処理する請求項4に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性有機溶剤を含有する有機溶剤型ベース塗料、水性塗料及びクリヤ塗料を3コート1ペイク方式で塗装して複層塗膜を形成する方法において、該ベース塗料の噴霧塗装工程で発生する未塗着塗料中に含まれている水溶性有機溶剤を微生物の作用により分解せしめることによって、容易に無公害化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】親水性樹脂、架橋剤及び水溶性有機溶剤を含有する有機溶剤型ベース塗料、水性塗料及びクリヤ塗料を用い、これらを被塗物にウェットオンウェットで順次噴霧塗装し、加熱してこれら塗料の塗膜と一緒に硬化する、いわゆる「3コート1ペイク」(3C1B)方式で複層塗膜を形成する方法は公知である。

【0003】この方式によれば、ベース塗料は有機溶剤系であるために被塗面とのヌレ性がよく、仕上り外観にすぐれ、また、ベース塗料の未硬化塗膜は強い吸水性を有しているため、その塗面に塗装された水性塗料の塗膜中の水分が急速に下層に吸収されて粘度が上昇し、塗膜のタレなどの発生が防止され、しかも、水性塗料の塗装時に湿度が変動しても塗料がタレたり肌荒れが生じることがないなどの利点を有しているので、上記の複層塗膜の形成方法は、仕上り外観が重要視される自動車外板部の上塗り塗膜の形成に広く利用されている。

【0004】一方、塗料の噴霧塗装における被塗物への

塗料の塗着率は、被塗物の形状や大きさ等によって異なるが、通常、噴霧ノズルから吐出される塗料の量を基準にして50~70重量%であり、残りの50~30重量%が未塗着塗料となる。塗装工程で発生する未塗着塗料及び揮散する有機溶剤の処理は、従来、次のようにして行われている。

【0005】上記の3C1B方式において、有機溶剤型ベース塗料及び水性塗料の噴霧塗装は、通常、1つの水洗式塗装ブース内で行われ、クリヤ塗料の噴霧塗装は、別の水洗式塗装ブースを使用して行われることが多い。

これらの噴霧塗装工程で揮散する有機溶剂量に関し、その量が規制値(日本国としては規制値は設けていないが、日本の自動車塗料業界では「60g/m<sup>3</sup>(塗装面積)以下」と自主的に規制している)以下であれば無処理で大気中に放出され、規制値以上である場合には焼却処理されている。一方、有機溶剤型ベース塗料及び水性塗料の噴霧塗装時の未塗着塗料は水洗式塗装ブースの水洗水により捕獲され、そこに含まれる顔料及び樹脂成分は凝集剤により凝集沈殿せしめられ分離され産業廃棄物として処理され、そして有機溶剤を含有する水洗水は焼却処理するか又は河川放流値に達するまで上水で希釈した後河川に放流されている。

【0006】また、クリヤ塗料は普通有機溶剤系であり、その噴霧塗装工程において水洗式塗装ブースの水洗水により捕獲される未塗着のクリヤ塗料に含まれる水不溶性有機溶剤は水洗水に溶解することなく水面に浮遊するので容易に分離回収することができ、それは産業廃棄物として処理されている。

【0007】上記の3C1B方式での塗装工程で特に問題となるのは、有機溶剤型ベース塗料及び水性塗料の噴霧塗装工程から発生する未塗着塗料を捕獲した水洗水の処理である。まず第一に、上記のとおり、顔料及び樹脂成分が分離除去された後の水洗水は焼却処理するか又は河川放流値(例えば、特定された範囲のBOD(生物学的酸素要求量)又はCOD(化学的酸素要求量))まで上水で希釈した後に河川に放流されているが、焼却処理には、焼却設備の構築、維持管理及び操作などのために多大の費用がかかり、塗装コストが高くなるという問題がある。また、河川に放流するためには、河川放流値に

希釈するのに大量の水が必要となるという問題がある。さらに、水洗水に含まれる有機溶剤型ベース塗料及び水性塗料の両塗料の顔料及び樹脂成分を凝集沈殿させるための凝集剤の効果は各塗料によって異なるので、有機溶剤型ベース塗料及び水性塗料の両塗料が混入している水洗水から、両塗料の顔料及び樹脂成分を同時に効率よく凝集沈殿させる凝集剤の選択が困難であるという問題もある。

【0008】本発明の目的は、親水性樹脂、架橋剤及び水溶性有機溶剤を含有する有機溶剤型ベース塗料、水性塗料及びクリヤ塗料を用い3C1B方式で複層塗膜を形

成する方法において、本方法がもつ前述の如き利点を生かしつつ、上記の如き問題を解決すること、特に、未塗着の該有機溶剤型ベース塗料を捕獲した水洗水に含まれる水溶性有機溶剤を焼却処理し又は河川放流のためのBOD及びCODなどの水質管理をする必要なしに、低コストで容易に処理することができる方法を提供することである。

{0009}

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく銳意研究を行なった結果、今回、該有機溶剤型ベース塗料を噴霧塗装し、その未塗着塗料中に含まれる水溶性有機溶剤を微生物の作用により分解し無公害化することにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔0010〕かくして、本発明によれば、被塗物に、親水性樹脂、架橋剤及び水溶性有機溶剤を含有する有機溶剤型ベース塗料（A）、水性塗料（B）及びクリヤ塗料（C）をウェットオンウェットで順次塗装し、ついで加熱してこれら塗料（A）、（B）、（C）の塗膜を3C1B方式と一緒に硬化せしめて複層塗膜を形成する方法において、上記ベース塗料（A）を被塗物に噴霧塗装し、その未塗着塗料を水に接触させて回収し、該未塗着塗料に含まれている水溶性有機溶剤を微生物により分解せしめることを特徴とする方法が提供される。

【0011】以下、本発明の方法（以下、「本方法」という）についてさらに詳細に説明する。

{0012}

【発明の実施の形態】有機溶剤型ベース塗料（A）及びその塗装：本方法で使用される有機溶剤型ベース塗料（A）は、親水性樹脂（A-1）、架橋剤（A-2）及び水溶性有機溶剤（A-3）を必須成分として含有し、且つ水を実質的に含まないベース塗料である。

〔0013〕親水性樹脂（A-1）は水溶化又は水分散化が容易な樹脂であり、例えば、カルボキシル基が併存する水酸基含有樹脂（a）の塩基性物質による中和物を好適に使用することができる。

〔0014〕水酸基含有樹脂(a)は1分子中にカルボキシル基及び水酸基を併存し、その酸価は5～100mg KOH/gの範囲内、特に10～70mg KOH/g、水酸基価は10～150mg KOH/g、特に30～80mg KOH/gの範囲内に含まれていることが好ましい。カルボキシル基は中和されて樹脂に親水性を付与するのに役立ち、水酸基は架橋剤(A-2)と反応して塗膜の架橋硬化に関与する。かかる水酸基含有樹脂(a)としては、カルボキシル基及び水酸基を含有するそれ自体既知の樹脂、例えば、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などがあげられ、これら樹脂は一般に約1000～約100000、特に約3000～約50000の範囲内の数平均分子量をしていることが好ましい。さらに、水酸基含有樹脂

(a) として、アクリル樹脂又はビニル樹脂をポリエス  
テル樹脂にグラフト化したグラフト重合体を使用するこ  
ともできる。

(0015) 水酸基含有樹脂(a)のカルボキシル基の中和は塩基性物質を用いて行うことができ、中和の時期は架橋剤(A-2)などと混合する前であることが好ましい。塩基性物質としては水溶性のものが好ましく、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、2-10 エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、N-アルキルモルホリン、ビリジン、モノイソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン。

20 などのアミン類があげられ、これらの使用量は水酸基含有樹脂(a)中のカルボキシル基に対して通常0.1~2.0当量の範囲内が適している。

〔0016〕架橋剤（A-2）としては、塗料分野で通常使用されているそれ自体既知のもの、例えば、プロックポリイソシアネート、メラミン樹脂などがあげられ、これらは、加熱により、親水性樹脂（A-1）の水酸基と反応して、ベース塗料（A）の塗膜を三次元に架橋硬化せしめることができる。架橋剤（A-2）は通常200～5000の範囲内の分子量を有することが好まし

〔0017〕親水性樹脂（A-1）と架橋剤（A-2）との配合比率は、一般に、固体分重量に基いて、親水性樹脂（A-1）は50～90%、特に60～80%、架橋剤（A-2）は50～10%、特に40～20%の範囲内が適している。

【0018】水溶性有機溶剤（A-3）としては水に溶解しやすい、具体的には20°Cにおいて水100重量部あたり50重量部以上、特に100重量部以上溶解する有機溶剤が適している。具体的には、例えば、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、アリルアルコール、n-ブロ

ピルアルコール、イソブロピルアルコール、第3ブチルアルコール、エチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ヘキサンジオール、ジプロビレングリコール、アセトン、ジアセトンアルコールなどが好適に使用できる。

【0019】水溶性有機溶剤(A-3)は、場合により、水溶性有機溶剤(A-3)より水への溶解性が低い難-もしくは非水溶性有機溶剤を併用することも可能であり、その場合のその使用量は、両有機溶剤の合計重量を基準にして、難-もしくは非水溶性有機溶剤が50%以下、特に30%以下の範囲内であることが好ましい。かかる難-もしくは非水溶性有機溶剤としては、エテル系、エーテル系、アルコール系、アミド系、ケトン系、脂肪族炭化水素系、脂環族炭化水素系、芳香族炭化水素系の溶剤から選ばれる水溶性有機溶剤(A-3)以外の有機溶剤があげられる。

【0020】有機溶剤型ベース塗料(A)は、親水性樹脂(A-1)及び架橋剤(A-2)を水溶性有機溶剤(A-3)に混合することによって調製することができ、さらに必要に応じて、通常の塗料添加剤、例えば、ソリッドカラー顔料、メタリック顔料、光干渉性顔料、非水溶性有機溶剤、体质顔料、硬化触媒、塗面調整剤、酸化防止剤、流動調整剤、顔料分散剤、シランカップリング剤、沈降防止剤、非水溶性有機溶剤などを配合することができる。

【0021】ベース塗料(A)は、無色透明、ソリッドカラー調、メタリック調又は光干渉調の透明又は不透明の塗膜のいずれを形成するものであってもよい。

【0022】本方法において、ベース塗料(A)は、一般に、固体分含有率を20~50重量%、好ましくは30~45重量%、粘度を10~30秒、好ましくは15~25秒/フォードカップ#4/20°Cに調整し、金属製又はプラスチック製の自動車車体外板などの被塗物に直接、又は電着塗料などの下塗塗料及び場合により中塗塗料などを塗装し硬化した後に塗装することができる。

【0023】有機溶剤型ベース塗料(A)は、それ自体既知の塗装法、例えば、静電塗装法に従い、或いはエアレススプレー、エアスプレーなどの噴霧式塗装装置を使用して、被塗物に霧状に噴霧塗装することができる。塗装膜厚は、一般に、硬化塗膜に基いて5~50 μm、特に10~25 μmの範囲内が適している。

【0024】ベース塗料(A)は、通常、水洗式塗装ブース内において噴霧塗装され、その塗料粒子は被塗物表面に塗着するものと、塗着せずに回収されるものとに分類される。前者の被塗物に塗着したベース塗料は本来の塗膜を形成するが、後者の被塗物に塗着しなかった塗料粒子の殆ど又はすべては、通常、ブース内部の空気流の作用により吸引し、水と接触させることにより水中に捕獲することができる。

【0025】ベース塗料(A)の噴霧塗装及び未塗着塗料の回収は、従来実施されているように、次に行われる水性塗料(B)の噴霧塗装及び未塗着塗料の回収と同じ水洗式塗装ブース内で行うこともできるが、本発明では別個に行なうことが望ましい。それによって、ベース塗料(A)と水性塗料(B)の両塗料が混入している水洗水から顔料及び樹脂成分の同時凝集沈殿に必要な凝集剤の選択の問題を回避することができる。

【0026】ベース塗料(A)に含まれる水溶性有機溶剤のごく一部(通常は、全有機溶剤の約20重量%以下)は被塗物に塗着せず、処理水にも捕獲されず、塗装ブース内に揮散することもあるが、その量が規制値以下であれば、そのまま大気中に放出し、規制値以上であれば焼却処理することができる。

【0027】被塗物に塗着しなかったベース塗料(A)粒子が捕獲された水[以下、処理水(a)という]において、親水性樹脂(A-1)及び架橋剤(A-2)ならびに顔料などの塗料添加剤などは水に溶解又は分散し、水溶性有機溶剤(A-3)は水に溶解している。

【0028】水溶性有機溶剤の微生物分解処理: 本発明に従えば、処理水(a)は、そこに含まれる水溶性有機溶剤(A-3)の微生物分解処理に付される。この微生物分解処理は、例えば、以下に述べる如き手順に従って行われる。

【0029】まず処理水(a)を曝気槽に送る。曝気槽は主に水と活性汚泥から構成されており、さらに、散気管又はエアーレーターなどにより曝気槽に空気が供給され、活性汚泥が均一に流動せしめられる。曝気槽内の活性汚泥中に含まれる微生物の作用により、送られてきた処理水(a)に含まれている水溶性有機溶剤(A-3)

は、水と炭酸ガスに生物分解されて無害化される。同時に、親水性樹脂(A-1)及び架橋剤(A-2)はそれらの種類によってはその一部が同様に分解されることもある。その結果、曝気槽において、処理水(a)に捕獲された未塗着のベース塗料(A)に含まれる水溶性有機溶剤(A-3)は活性汚泥に含まれる微生物により分解されて無害化することができる。曝気槽中の活性汚泥には、多種類の微生物が存在しており、それらの微生物群の働きにより水溶性有機溶剤が生物分解されるものと推察されている。水溶性有機溶剤を生物分解しうる微生物としては、例えば、ショードモナス属、ロドコッカス属、アシネットバクター属、パチルス属などに属する単離微生物菌株を適宜組み合わせて用いることもできる

が、実際には、活性汚泥中に含まれる多くの微生物菌群を使用することが好ましい。曝気槽中の微生物を活性化状態に維持するために、曝気槽のpHは、用いる微生物の至適pH、一般には、pH 6~8、特に6.5~7.5の範囲内に調整することが適している。

【0030】曝気槽で処理された後の液[以下、処理液(b)という]は、沈降槽に送って、pH調整、凝集剤の添加などにより、微生物により生物分解されなかった

樹脂成分及び顔料成分を沈降させ、水と分離することが望ましい。例えば、前記で例示した如き塩基性物質などを添加して、処理液(b)のpHを6~8、特に6.5~7.5の範囲内に調整することによって、樹脂成分及び顔料成分を沈降させ、水と分離することができる。

【0030】処理水(a)の微生物分解処理は上記と逆の順序で行ってもよい。すなわち、まず処理水(a)を沈降槽に送り上記の如くして樹脂成分及び顔料成分を沈降させ、水と分離した後、その上澄み液を曝気槽に送って、そこに含まれる水溶性有機溶剤(A-3)を生物分解するようにすることもできる。

【0031】沈降槽での処理によって得られる上澄み液は、公害を発生させるような有害物質は殆ど含まれていないので、そのまま河川などに廃棄することができ、或いは工業用水、生活用水として再利用することもできる。一方、沈降した樹脂成分及び顔料成分などは取出し、焼却、埋め立てに利用などの通常の廃棄処理を行うことができる。また、沈降物中に上記の活性汚泥が混入があるので、それらは適宜取出して、曝気槽に返却し再利用することも可能である。

【0032】有機溶剤型ベース塗料(A)を噴霧塗装することにより被塗物上に塗着した塗膜は、室温で放置するか、又は100°C以下の温度で1~60分程度乾燥して、例えば、塗膜のゲル分率が60重量%以下、特に40重量%以下である未硬化の塗膜を形成する。本方法では、このようにして形成されたベース塗料(A)の未硬化の塗膜面に、水性塗料(B)を塗装することができる。

【0033】なお、ベース塗料(A)の塗膜のゲル分率は、該ベース塗料(A)を構成する親水性樹脂(A-1)、架橋剤(A-2)及び水溶性有機溶剤(A-3)からなる組成物をブリキ板に硬化塗膜で20μmの膜厚になるように塗装し、所定の条件で乾燥せしめた後、その塗膜を単離し、300メッシュのステンレススチール製の網状容器に入れ、アセトン/メタノール=1/1(重量比)混合溶剤を用いて還流温度で6時間抽出させたのち、式 [ゲル分率% = (抽出後の試料の重量/抽出前の試料の重量) × 100] に従って計算することができる。

水性塗料(B)及びその塗装: 水性塗料(B)は、下層のベース塗料(A)の塗膜の色調を透視することができる塗膜を形成する塗料であることが好ましく、例えば、無色透明又は(半)透明のソリッドカラー調、メタリック調又は光干渉調の塗膜を形成することができる水性塗料を有利に使用することできるが、特に、メタリック調又は光干渉調の塗膜を形成しうる水性塗料が好適である。

【0034】水性塗料(B)は、通常、基体樹脂、架橋剤、顔料及び水を含有する液状塗料であることができる。

【0035】基体樹脂は水溶化又は水分散化が容易な樹脂であり、例えば、上記ベース塗料(A)で説明したカルボキシル基が併存する水酸基含有樹脂(a)と同様の樹脂を好適に使用することができる。この樹脂の水溶化又は水分散化にあたり、カルボキシル基を中和することが好ましく、その中和剤としては上記ベース塗料(A)で説明した塩基性物質を同様に使用することができる。架橋剤としては、例えば、ブロックポリイソシアネート、メラミン樹脂などの塗料分野でそれ自体既知の架橋剤を使用することができ、これらは、加熱により、基体樹脂の水酸基と反応して、水性塗料(B)の塗膜を三次元に架橋硬化せしめることができる。架橋剤は通常200~5000の範囲内の分子量を有することが好ましい。

【0036】基体樹脂と架橋剤との配合比率は、一般に、固形分重量に基いて、基体樹脂は50~90%、特に60~80%、架橋剤は50~10%、特に40~20%の範囲内が適している。

【0037】水性塗料(B)は、基体樹脂及び架橋剤を水に溶解又は分散することによって調製することができ、さらに必要に応じて、通常の塗料添加剤、例えば、ソリッドカラー顔料、メタリック顔料、光干渉性顔料、有機溶剤、体质顔料、硬化触媒、塗面調整剤、酸化防止剤、流動調整剤、顔料分散剤、シランカップリング剤、沈降防止剤などを配合することができる。

【0038】特に、水性塗料(B)としては、メタリック顔料を配合してなる水性メタリック塗料が好適に使用される。メタリック顔料としては、ノンリーフィング型アルミニウムフレーク顔料が好適に使用でき、該フレーク顔料は長手方向寸法が2~50μm、厚さが0.1~2μmであることが好ましい。

【0039】水性塗料(B)において、アルミフレーク顔料を水中で安定に分散させるために、さらに必要に応じて不動態化剤(バシベータ)を配合することが好ましい。不動態化剤としては、例えば、特開昭61-47771号公報に記載の反応生成物が好適に使用でき、具体的には、りん原子に結合した少なくとも1つの酸性ヒドロキシル基を含有し且つ式-O-P(=O)(OH)<sub>n</sub>の基を分子中に含有する化合物(i)と、少なくとも1つのエポキシド基を分子中に含有する化合物(ii)との反応生成物があげられる。

【0040】化合物(i)には、オルトリん酸またはそのモノエステルが含まれ、エステル形成基としては、例えば、アルキル、アルコキシアルキル、アリール、アルキル置換アリール、シクロアルキル、複素環式基などがあげられる。化合物(ii)としては、具体的には例えば、りん酸モノブチル、りん酸モノアミル、りん酸モノノニル、りん酸モノセチル、りん酸モノフェニル、りん酸モノベンジルなどがあげられる。

【0041】化合物(ii)としては、例えば、フェニ

ルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -ナフチルグリシジルエーテル、 $\beta$ -ナフチルグリシジルエーテルおよびこれらの化合物の芳香族環上に炭素数6以下のアルキル置換基をもつ対応する化合物；ベンジルグリシジルエーテルなどの芳香族モノグリシジルエーテル；グリシジルベンゾエート、グリシジルナフトエートおよび置換安息香酸のグリシジルエステル、ナフトエ酸のグリシジルエステルなどの芳香族モノカルボン酸のグリシジルエステル、シクロヘキセンオキシドのような脂環式エポキシド；多価フェノールまたは水添多価フェノールのグリシジルポリエーテル；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有单量体とスチレンや $\alpha$ -メチレンなどの他の单量体との共重合体などがあげられる。

【0042】化合物(i)と化合物(ii)との反応割合は、化合物(ii)として1つのエポキシド基を含有する化合物を使用した系では、生成物中に遊離のP-OH基が少なくとも1個保留される範囲が好ましい。また、化合物(ii)として2つ以上のエポキシド基を含有する化合物を使用した系でも、その生成物中に遊離のPOH基が少なくとも1個保留される範囲が好ましいが、反応中にゲル化するおそれがあるので、1つのエポキシド基を含有する化合物を併用することが好ましい。反応生成物は、遊離のP-OH基を含有し、かつ正の酸価を有しており、このままでも不動態化剤として使用することができるが、さらに上記したアミン化合物で中和してなる塩の形で用いるのが一般的である。

【0043】メタリック型の水性塗料(B)において、不動態化剤の配合量は、アルミフレーク10重量部あたり、10重量部以下、特に0.1~3重量部の範囲内が適している。

【0044】本方法において、水性塗料(B)は、固形分含有率を20~50重量%、好ましくは30~45重量%、粘度を1.0~3.0秒、好ましくは1.5~2.5秒/フォードカップ#4/20°Cに調整し、ベース塗料(A)の未硬化塗面に、それ自体既知の塗装法、例えば、静電塗装、エアレススプレー、エアスプレーなどにより噴霧塗装することが好ましい。塗装膜厚は、一般に、硬化塗膜に基いて5~25μm、特に10~20μmの範囲内が適している。

【0045】ベース塗料(A)の未硬化塗膜に含まれる親水性樹脂(A-1)及び水溶性有機溶剤(A-3)は強い水吸収性を有しているので、例えば、かかる未硬化塗面にアルミフレーク顔料を含む水性塗料(B)を塗装すると、その塗膜中の水分が下層のベース塗膜に吸収され、水性塗料(B)塗膜の粘度が上昇しアルミフレーク濃度が高くなつて、アルミフレークが均一且つ密に塗膜に平行(水平)に配向しやすくなり、その結果、これまでのメタリック塗膜にはみられなかつた、白く且つ金属光沢感にすぐれ、しかもフリップフロップ性の強

いメタリック塗膜を形成させることができる。しかも、水性塗料(B)の塗装時の周囲の湿度の高低になんら左右されることなく、メタリック外観がすぐれた塗膜を形成することができる。

【0046】水性塗料(B)は、通常、塗装ブース内において噴霧塗装され、その噴霧粒子はベース塗料(A)の未硬化塗膜面に塗着するものと、塗着せずに回収されるものとに分類される。前者の塗着した水性塗料(B)は本来の塗膜を形成するが、後者の被塗物に塗着しなかつた塗料粒子の殆ど又はすべては塗装ブース内の空気の作用により吸引し、水と接触させることにより水中に捕獲することができる。

【0047】未塗着の水性塗料(B)粒子が捕獲された水[以下、処理水(c)という]において、水性塗料(B)に含まれる基体樹脂及び架橋剤などは水に溶解又は分散している。

【0048】この処理水(c)は、例えば、循環槽に送り、そこでpH調整、凝集剤添加などにより、樹脂成分及び顔料成分を浮上又は沈降させて、水と分離することができる。具体的には例えば、前記した塩基性物質などを処理水(c)に添加して、処理液(c)のpHを6~8、特に6.5~7.5の範囲内に調整するか、或いは凝集剤を添加することによって、樹脂成分及び顔料成分を浮上又は凝集沈降させて、水と分離することができる。

【0049】循環槽での処理によって分離された水は、公害を発生させるような有害物質は殆ど含まれていないのでそのまま河川などに廃棄するか、又は塗着しなかつた水性塗料(B)の塗料粒子の捕獲のために再使用することができる。一方、分離した樹脂成分及び顔料成分などはスラッジとして取出し、乾燥し、さらに焼却又は埋め立てなどへの利用などの通常の廃棄処理を行なうことができる。

【0050】本方法において、この捕獲及び循環槽での分離工程は、上記のベース塗料(A)の未塗着塗料の捕獲などの工程と同じブース内で行うともできるが、該工程とは別個独立に区別された箇所で行うことが好ましい。

【0051】本方法では、ベース塗料(A)の未硬化塗面に水性塗料(B)を塗装した後、室温で放置して、又は100°C以下の温度で1~60分程度強制乾燥してから、これらの塗膜が未硬化の状態で、クリヤ塗料(C)が塗装される。

クリヤ塗料(C)及びその塗装：クリヤ塗料(C)は、基体樹脂、架橋剤及び有機溶剤を含有し、さらに必要に応じて、ソリッドカラー顔料、メタリック顔料、干渉性顔料、紫外線吸収剤などを配合してなる、隣接する下層の水性塗料(B)の塗膜を視認できる程度の透明性を有する無色透明又は有色透明の塗膜を形成することができる有機溶剤系熱硬化性塗料であることが好ましい。

【0052】クリヤ塗料（C）に使用できる基体樹脂としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シラノール基、エポキシ基などの架橋性官能基を含有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコン含有樹脂などの樹脂があげられ、特に、架橋性官能基含有アクリル樹脂が好ましい。また、架橋剤としては、これらの架橋性官能基と反応しうるメラミン樹脂、尿素樹脂、（ブラック）ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物又は樹脂、カルボキシル基含有化合物又は樹脂、酸無水物、アルコキシラン基含有化合物又は樹脂などがあげられる。基体樹脂と架橋剤との配合比率は、一般に、両成分の固形分合計重量に基いて、基体樹脂は50～90%、特に65～80%、架橋剤は50～10%、特に45～20%が適している。

【0053】クリヤ塗料（C）は、有機溶剤を加えて塗装時の固形分濃度を約30～約80重量%、好ましくは約40～約60重量%に調整した後、それ自体既知の塗装法、例えば、静電塗装法により、或いはエアレススプレー、エアスプレーなどの噴霧塗装装置を使用して、水性塗料（B）の未硬化塗面に霧状に噴霧塗装することができる。その塗装膜厚は、一般に、硬化塗膜に基いて10～60μm、特に20～50μmの範囲内が適している。

【0054】クリヤ塗料（C）は、通常、塗装ブース内において噴霧塗装され、その噴霧粒子は水性塗料（B）の未硬化塗面に塗着するものと、塗着せずに回収されるものとに分類される。前者の未硬化塗面に塗着したクリヤ塗料（C）は本来の塗膜を形成するが、未硬化塗面に塗着しなかった後者の噴霧塗料粒子の殆ど又はすべては塗装ブース内の空気の作用により吸引し、水と接触させることにより水中に捕獲することができる。

【0055】未塗着のクリヤ塗料（C）粒子が捕獲された水において、該塗料中に含まれる基体樹脂、架橋剤及び有機溶剤などは水に溶解することは殆どなく、水中で粒子状に分散している。

【0056】未塗着のクリヤ塗料（C）粒子が捕獲された処理水は、例えば、自然放置することによって、基体樹脂、架橋剤及び有機溶剤などの水不溶成分が浮上し、水と分離せしめることができる。このようにして分離した基体樹脂、架橋剤及び有機溶剤を含有する混合物はスラッジとして取出され、乾燥し、さらに焼却又は埋め立てなどへの利用などの通常の廃棄処理を行なうことができる。一方、水には公害を発生させるような有害物質を含有していないので、河川などに放流することができ、又は未塗着のクリヤ塗料（C）粒子の捕獲用に再利用することも可能である。

【0057】クリヤ塗料（C）粒子の捕獲及び分離工程は、上記のベース塗料（A）及び水性塗料（B）の捕獲、分離工程などとは別個独立に区別された箇所で行う

ことができる。

【0058】上記の如くしてベース塗料（A）、水性塗料（B）及びクリヤ塗料（C）がウェットオンウェットで順次塗装された複層塗膜は、通常、約130～約150℃の温度で15～30分間程度加熱することにより同時に架橋硬化させることができる。

【0059】この焼付け工程で揮散する有機溶剤の量は少ないが、焼却処理することも可能である。以上に述べた本方法によれば、水溶性有機溶剤を含有する有機溶剤型ベース塗料（A）、水性塗料（B）及びクリヤ塗料（C）を3C1B方式で塗装して複層塗膜を形成する方法において、ベース塗料（A）の塗装工程で発生する未塗着塗料中に含まれている水溶性有機溶剤を微生物により分解せしめることにより、複層塗膜の形成工程での VOC（揮発性有機化合物）排出量の削減、無公害化を図ることができる。

【0060】しかも、本方法によれば、有機溶剤型ベース塗料（A）、水性塗料（B）及びクリヤ塗料（C）の各塗装工程で発生する未塗着の噴霧塗料粒子の廃棄処理は、それぞれ別個に行なうことができ、相互に共有、混合することができないので、特に、ベース塗料（A）の処理工程で使用する微生物の生存環境のコントロールが容易になる。また、本方法によれば、水性塗料（B）の廃棄処理工程では、他の塗料中の有機溶剤などの混入がないので、pH調整、凝集、水分離などの作業が容易になり、さらに、クリヤ塗料（C）の廃棄処理工程では、他の水性塗料成分の混入がないので、スラッジ化が容易になる等の種々の優れた工業的効果が得られる。

【0061】

30 【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明をする。なお、「部」及び「%」はそれぞれ重量部及び重量%である。

#### 実施例 1

有機溶剤型ベース塗料（A）：ジメチルアミノエタノールで中和された、酸価40、水酸基価52及び数平均分子量約10000のアクリル樹脂788部、水溶性メラミン樹脂334部、青系有機顔料114部、黒系顔料22部、ならびに水溶性有機溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテル1420部、エチレングリコールブチルエーテル240部及びジェチレングリコールブチルエーテル490部を混合してなる有機溶剤型ベース塗料。固形分含有率37%、粘度15秒／フォードカップ#4/20℃。

【0062】水性塗料（B）：アクリル樹脂エマルジョン20部、ジメチルアミノエタノールで中和された、酸価40、水酸基価72及び数平均分子量約13000のアクリル樹脂50部、水溶性メラミン樹脂30部、ならびにフレーク状アルミニウム顔料14部を水に混合してなる水性メタリック塗料。有機溶剤は殆ど含有していない。固形分含有率20%、粘度15秒／フォードカップ

フ#4/20°C。

【0063】クリヤ塗料(C)：水酸基価120及び数平均分子量約6000のアクリル樹脂70部、水溶性メラミン樹脂30部及び25%ドデシルベンゼンスルホン酸0.1部をスワゾール#1000に加えて、不揮発分55%、粘度30秒/フォードカップ#4/20°Cに調整したもの。ハイソリッド型。

【0064】被塗物：カチオン電着塗料をりん酸亜鉛処理した鋼板に膜厚20μm(硬化塗膜)になるように電着塗装し、170°Cで20分加熱して硬化させたもの。

【0065】被塗物に、上記組成の2倍量(6816部)の有機溶剤型ベース塗料(A)を塗装ブース内で膜厚20μm(硬化膜厚)になるように噴霧塗装した。未塗着塗料(3408部；塗着率50%)はブース内の水洗水に捕獲し(処理液a)、曝気槽に送った。

【0066】曝気槽は、主に水と活性汚泥から構成されており(約200000部)、散気管又はエアーレーターなどにより空気が供給され、曝気槽中の活性汚泥には、多種類の微生物が存在しており、例えば、シードモナス属、ロドコッカス属、アシネットバクター属、バチルス属などが活性汚泥に含まれ、pH6.5~7.5の範囲内に維持されている。

【0067】この曝気槽において、上記の処理液aを24時間処理したのちの水溶性有機溶剤量は、プロピレングリコールメチルエーテル1260部、エチレングリコールブチルエーテル200部及びジェチレングリコール\*

\*ブチルエーテル310部にそれぞれ減量しており、微生物によって水溶性有機溶剤量を合計で380部(約18重量%)減量することができた。この処理をさらに長時間継続することにより有機溶剤量を一層減量することができ、最終的にはゼロにすることができた。

【0068】さらに、未硬化の有機溶剤型ベース塗料(A)の塗面に水性塗料(B)の別の塗装ブース内で膜厚15μm(硬化塗膜)になるように噴霧塗装し、未塗着塗料はブース内の水洗水に捕獲した。水性塗料(B)が捕獲された水洗水に硫酸アルミニウムを添加し、水性塗料(B)に含まれる樹脂成分及び顔料成分を凝縮させ、分離して産業廃棄物処理業者に廃棄処理を依頼した。

【0069】ついで、水性塗料(B)の未硬化塗面にクリヤ塗料(C)を別の塗装ブース内で膜厚40μm(硬化塗膜)になるように噴霧塗装し、未塗着塗料はブース内の水洗水に捕獲した。クリヤ塗料(C)は水洗水と混合することができなく、水面に浮遊しているので容易に分離することができ、それを産業廃棄物処理業者に廃棄処理を依頼した。

【0070】このように被塗物に有機溶剤型ベース塗料(A)、水性塗料(B)及びクリヤ塗料(C)をウェットオンウェットで順次塗装した後、140°Cで30分間加熱して複層塗膜を同時に架橋硬化させた。この加熱工程で発生する有機溶剤は無処理のまま大気中に放出した。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D028 AB01 BA00 BD06 BD16 CC04

CD01

4D073 AA01 BB03 DC02 DC04 DC15

DC25

4D075 AA01 AA71 AA76 AE12 BB26Z

CA47 CB06 DA06 DB02 DC11

EA06 EA07 EA13 EA43 E816

EB22 EB32 EB33 EB35 EB36

EB38 EB43 EB45 EC30